

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
12 avril 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/24768 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: A61K 7/42 (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/02687 (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Date de dépôt international: 28 septembre 2000 (28.09.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité: 99/12321 1 octobre 1999 (01.10.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CHODOR-OWSKI, Sandrine [FR/FR]; 2, avenue des Dix Cors, F-60300 Senlis (FR). QUINN, Francis, Xavier [FR/FR]; 25, rue Gay Lussac, F-75005 Paris (FR). SANCHEZ, Clément [FR/FR]; 9, résidence du Château de Courcelles, F-91190 Gif-sur-Yvette (FR).
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MATERIAL COMPRISING AN ORGANIC UV-A FILTER AND METHOD FOR DISPLACING THE MAXIMUM ABSORPTION WAVELENGTH

(54) Titre: MATERIAU COMPRENANT UN FILTRE UV-A ORGANIQUE ET PROCEDE DE DEPLACEMENT DE LA LONGUEUR D'ONDE D'ABSORPTION MAXIMALE

(57) Abstract: The invention concerns a substance obtainable by sol-gel process, having a maximum absorption wavelength ( $\lambda_{\max}$ ) in the interval ranging between 370 and 400 nm, said substance comprising at least an organic UV-A sunscreen filter having a  $\lambda_{\max}$  less than 370 nm, at least a metal alkoxide selected among zirconium, titanium and aluminium alkoxides, at least a functionalised organic polymer or a precursor of such a polymer, or at least a functionalised silicon-coated polymer or a precursor of such a polymer, at least a solvent and an amount of water sufficient for partial and/or total hydrolysis of the metal alkoxide and its condensation. The invention also concerns a method for displacing in the interval ranging from 370 to 400 nm, the maximum absorption wavelength of the organic UV-A sunscreen filter having a  $\lambda_{\max}$  less than 370 nm, and a cosmetic and/or dermatological composition for solar protection of the skin and/or other keratinous materials comprising the inventive substance.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un matériau susceptible d'être obtenu par voie sol-gel, présentant une longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, ledit matériau comprenant au moins un filtre solaire UV-A organique ayant une  $\lambda_{\max}$  inférieure à 370 nm, au moins un alcoxyde de métal choisi parmi les alcoxydes de zirconium, de titane et d'aluminium, au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, au moins un solvant et une quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse partielle et/ou totale de l'alcoxyde de métal et sa condensation. La présente invention concerne aussi un procédé pour déplacer dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, la longueur d'onde d'absorption maximale d'un filtre solaire UV-A organique ayant une  $\lambda_{\max}$  inférieure à 370 nm, ainsi qu'une composition cosmétique et/ou dermatologique pour la photoprotection de la peau et/ou des matières kératiniques, comprenant un matériau de l'invention.

WO 01/24768 A2

## MATÉRIAU COMPRENANT UN FILTRE UV-A ORGANIQUE ET PROCÉDÉ DE DÉPLACEMENT DE LA LONGUEUR D'ONDE D'ABSORPTION MAXIMALE

La présente invention concerne de manière générale un matériau obtenu par voie sol-gel présentant une longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, un procédé pour déplacer la longueur d'onde d'absorption maximale d'un matériau comprenant un filtre solaire UV-A organique, ainsi qu'une composition cosmétique et/ou dermatologique incluant un tel matériau.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 320 nm, connues sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

Parmi les filtres solaires couramment utilisés, il n'existe pas de filtres organiques efficaces dans la gamme spectrale UV-A long correspondant aux longueurs d'onde allant de 370 à 400 nm. En d'autres termes,

la protection solaire n'est pas assurée dans cette gamme spectrale. Ceci est d'autant plus grave que ce rayonnement plus pénétrant est en partie responsable du développement de certains cancers de la peau et d'immunosuppression ainsi que du photovieillissement cutané.

5 Dans l'état de la technique antérieure, les demandes de brevets PCT numéros WO 93/10753 et WO 93/11135 de Slavtcheff et al divulguent respectivement un filtre solaire de type complexe métallique de dérivés du dibenzoylméthane, dont la longueur d'onde d'absorption maximale est égale à 366 nm, et un procédé de préparation de ce nouveau filtre  
10 solaire. A l'heure actuelle, on ne connaît pas de filtres solaires UV-A organiques appropriés présentant une longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) supérieure ou égale à 370 nm avec un coefficient d'extinction  $\epsilon > 25\,000\text{ mol}^{-1}.\text{l}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , de préférence  $\epsilon > 30\,000\text{ mol}^{-1}.\text{l}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

On a trouvé de manière surprenante, qu'en associant un filtre  
15 UV-A organique ayant une longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) inférieure à 370 nm, tel que le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane (Parsol® 1789 -  $\lambda_{\max} = 358\text{ nm}$ ), avec certains composés de zirconium, de titane et d'aluminium, il est possible d'obtenir un matériau dont la bande d'absorption est déplacée et qui présente une longueur  
20 d'onde d'absorption maximale dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, avec une valeur de  $\epsilon$  qui n'est pas significativement diminuée.

La présente invention a donc pour objet un matériau susceptible d'être obtenu par voie sol-gel, comprenant au moins un filtre solaire UV-A organique de  $\lambda_{\max}$  inférieure à 370 nm et au moins un composé de zirco-  
25 nium, de titane ou d'aluminium, le matériau ayant une longueur d'onde d'absorption maximale qui se situe dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm.

La présente invention concerne aussi un procédé pour déplacer la longueur d'onde d'absorption maximale d'un filtre solaire UV-A organi-  
30 que de  $\lambda_{\max}$  inférieure à 370 nm, dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm.

La présente invention a encore pour objet des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques pour la photoprotection de la peau et/ou des matières kératiniques, comprenant un matériau de l'invention.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention  
35 apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples

qui suivent.

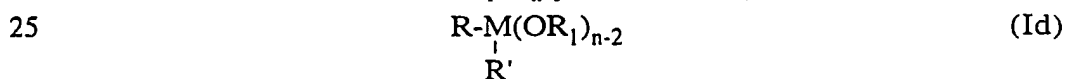
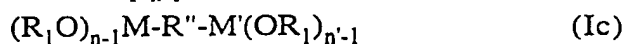
Un objet de la présente invention est un matériau susceptible d'être obtenu par voie sol-gel qui présente une longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm et qui comprend :

- (a) au moins un alcoxyde de métal choisi parmi les alcoxydes de zirconium, de titane et d'aluminium,
- (b) au moins un filtre solaire UV-A organique dont la longueur d'onde d'absorption maximale est inférieure à 370 nm,
- (c) au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère,
- (d) au moins un solvant, et
- (e) une quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse partielle et/ou totale de l'alcoxyde de métal et sa condensation.

On entend par filtre solaire UV-A organique tout composé organique absorbant le rayonnement UV dans la gamme de longueurs d'onde 320-400 nm.

Les alcoxydes de métaux sont choisis dans l'ensemble constitué par :

- (1) les composés métallo-organiques répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

M et M' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome de zirconium, de titane ou d'aluminium,

n et n' désignent les valences respectives des atomes de métal représentés par M et M',

R<sub>1</sub> représente un groupe hydrocarboné en C<sub>1-30</sub>, de préférence en C<sub>1-6</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'azote, de soufre, d'oxygène ou de phosphore, et

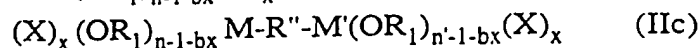
plus préférentiellement un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en  $C_{1-30}$ , de préférence en  $C_{1-6}$ ,

5 R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{1-30}$ , de préférence en  $C_{2-20}$ , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'azote, de phosphore, de soufre ou d'oxygène, comme par exemple, un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle,

10 lesdits groupes R et R' pouvant être substitués par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé tels que, par exemple, des atomes d'halogène, les groupes hydroxyle, acyle, carboxyle, ester, thiol, alkylthioalkyle, époxy, isocyanate, thiocyanate, uréido, thio-uréido, uréthane, imidazolo, morpholino, pyrrolo, des groupes à insaturation éthylénique tels que les groupes (méth)acrylique et vinylique, des groupes halogénés tels que des groupes perfluorés, des groupes hydroxylés, carboxylés, des groupes phosphoniques, phosphonates, phosphates, pyrophosphates, phosphoniums, sulfonates, amines, ammoniums quaternaires, amides, acides aminés et polypeptides, le groupe acide acétique, acétoacétate (ACAC), éthylacétoacétate, ou un groupe dérivant de l'EDTA et ses dérivés, etc, et lesdits groupes R et R' pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif  
15 choisi, par exemple, parmi un groupe colorant, un groupe photochromique, un groupe filtrant le rayonnement UV, un groupe favorisant l'adhérence sur les matières kératiniques (comme des groupes de type amide, uréthane, urée, hydroxy, carboxy, acide aminé ou polypeptide), un groupe facilitant le démaquillage, un groupe bactéricide, un groupe chélatant pouvant en particulier complexer des cations multivalents, un hydroxyacide, un neuro-suppresseur, un groupe anti-chute des cheveux, un groupe antioxydant, un groupe anti-radicaux libres ou un groupe porteur de vitamine,  
20 30

R'' représente un groupe hydrocarboné divalent en  $C_{1-30}$ , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'azote, de phosphore, de soufre ou d'oxygène, comme par exemple, un groupe alkylène linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkylène ou un groupe arylène, ledit groupe R'' pouvant être substitué par des  
35

groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé tels que ceux définis ci-dessus, et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif tel que ceux définis ci-dessus ;  
 (2) les composés métallo-organiques complexés ou chélatés répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

M, M', n, n', R<sub>1</sub>, R, R' et R'' ont les mêmes significations que celles données pour les formules (Ia) à (Id) ci-dessus,

X représente un ligand monodenté ou un groupe chélatant comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, pouvant être lié par covalence à un groupe capable de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (c) tel que, par exemple, ceux définis ci-dessus, et pouvant comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif tel que, par exemple, ceux définis ci-dessus,

x représente le nombre de ligands X ; et

b représente le nombre d'atomes liants du ligand X.

Par ligand monodenté, on entend un groupe comportant un seul atome pouvant se lier avec l'atome central métallique.

Par groupe chélatant, on entend un ligand polydenté lié à un seul atome métallique central par plus d'un atome donneur de doublet.

On peut citer à titre d'exemples de tels ligands (X) monodentés ou polydentés, les acides sulfuriques, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les acides phosphoriques, les acides carboxyliques, les cétones, les β-dicétones, les esters, les β-cétoesters, les amines, les β-cétoamines, les acides aminés de préférence α- ou β-hydroxylés et leurs dérivés, les α- ou β-hydroxyacides, les éthers et polyéthers, les imines, les amides éventuellement hydroxylés, les composés azoïques, les thiols, les urées, les sulfoxydes de thioéther, les sulfones de thioéther, les thioéthers éventuellement cycliques, les di(thioéthers), les mono-alcools ou les po-

lyols, la dextrine et ses dérivés, les thiazolidines.

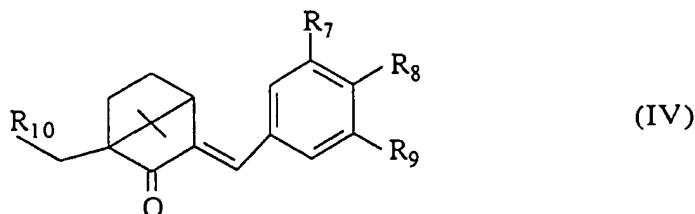
On peut citer en particulier les dicétones telles que la 2,4-pentanedione, la 2,4-hexafluoropentanedione, la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione ; l'acide salicylique et ses dérivés tels que l'acide (méth)acrylamino-4- ou -5-salicylique ; les acides lactique, succinique, acétique et citrique ; les esters de l'acide (méth)acrylique tel que le méthacrylate d'acétoxyéthyle, l' $\alpha$ -hydroxy(méth)acrylate de méthyle ; l'acétoacétate d'éthyle, l'acétoacétate de méthyle et l'acétylacétone ; l'EDTA ; les polyéthers de faible masse moléculaire tels que les poly(éthylèneglycol) et les poly(propylèneglycol) ; les polyéthylèneimines ; la lysine et ses dérivés comme l' $\epsilon$ -N-(méth)acryloyl-L-lysine ; la cystéine et ses dérivés tels que la N-acétylcystéine, la carboxyméthylcystéine, la cystine, la N,N'-diacétylcystine ; la méthionine ; les esters de l'acide lactique ou de l'acide acétique ; la triéthanolamine ; les acides lipoïques ; la dextrine ou la cyclodextrine.

Parmi les alcoxydes de métaux mentionnés ci-dessus, on préfère tout particulièrement le zirconate de tétra-n-propyle, le zirconate de tétra-isopropyle, le tétraisopropoxyde de titane et le tri-sec-butoxyde d'aluminium.

Le filtre solaire UV-A organique ayant une  $\lambda_{\max}$  inférieure à 370 nm peut être tout composé organique approprié ayant une longueur d'onde d'absorption maximale inférieure à 370 nm.

Parmi les filtres solaires UV-A organiques utilisables selon l'invention, on peut citer :

- (1) les dérivés de dibenzoylméthane ;
- (2) les filtres actifs dans l'UV-A de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

$R_7$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hy-

drogène, un atome d'halogène, un groupe OH, un groupe alkyle saturé ou non, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{10}$ , un groupe alcoxy saturé ou non, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{10}$ , ou un groupe  $HSO_3$  ;

$R_{10}$  représente un atome d'hydrogène ou  $HSO_3$  ;

5  $R_8$  représente un groupe hydroxy ; un groupe  $OR_{11}$  où  $R_{11}$  représente un groupe alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{10}$  ; ou bien un groupe de structure suivante :



dans laquelle  $R_{12}$  représente un atome d'hydrogène ou  $HSO_3$  ;  
ou bien un groupe de formule suivante :



ou bien un un groupe de formule suivante :



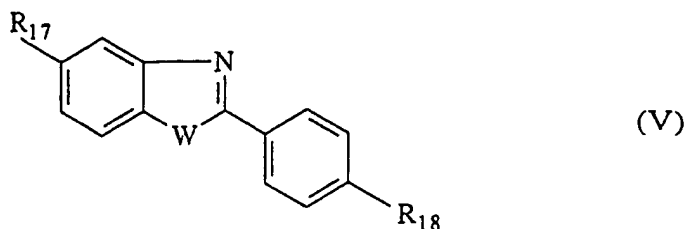
dans lesquelles :

25  $Z$  représente un atome d'oxygène ou un groupe  $-NH-$  ;

$R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  et  $R_{16}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe OH, un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{10}$  ; un groupe alcoxy, saturé ou non, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{10}$  ; ou un groupe  $HSO_3$  ;

30 (3) les filtres actifs dans l'UV-A du type benzimidazole ou benzoxazole de formule (V) suivante :





dans laquelle :

W représente un atome d'oxygène ou un groupe -NH- ;

10 R<sub>17</sub> représente un atome d'hydrogène ou HSO<sub>3</sub> ;

R<sub>18</sub> représente un groupe alcoxy, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone environ ou un groupe de formule suivante :

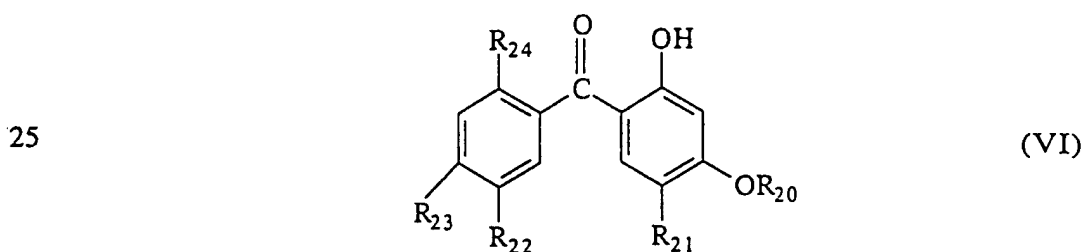


dans laquelle :

Y représente un atome d'oxygène ou un groupe -NH- ;

R<sub>19</sub> représente un atome d'hydrogène ou HSO<sub>3</sub> ;

20 (4) les dérivés de benzophénone tels que ceux de formule (VI) suivante :



dans laquelle :

30 R<sub>20</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ;

R<sub>21</sub> et R<sub>22</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe OH, un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ; un groupe alcoxy, saturé ou non, li-

35

néaire ou ramifié en  $C_1-C_{10}$  ou un groupe  $HSO_3$  ;

$R_{23}$  représente un atome d'hydrogène, OH, un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{10}$  ou un groupe alcoxy, saturé ou non, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{10}$  ;

5  $R_{24}$  représente OH, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, saturé ou non, linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{10}$  ;

(5) les dérivés silanes ou les polyorganosiloxanes à groupe(s) benzophénone tels que ceux décrits dans les documents EP-A-0 389 377, FR-A-2 657 351 et EP-A-0 655 453 ;

10 (6) les anthranilates ; et

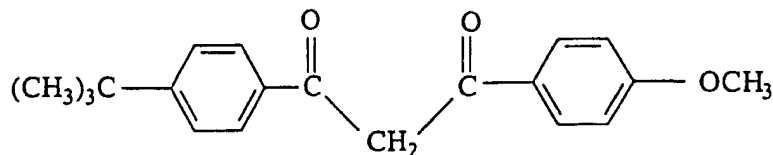
(7) leurs mélanges.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane convenant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer, de manière non limitative :

- 15 le 2-méthyldibenzoylméthane,  
le 4-méthyldibenzoylméthane,  
le 4-isopropyldibenzoylméthane,  
le 4-tert-butyldibenzoylméthane,  
le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,  
20 le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,  
le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,  
le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,  
le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,  
le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,  
25 le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,  
le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,  
le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

Parmi les dérivés du dibenzoylméthane mentionnés ci-dessus, on préfère en particulier, le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane, vendu notamment sous la dénomination commerciale de "PARSOL® 1789" par la société HOFFMANN-LAROCHE, ce filtre répondant à la formule développée suivante :

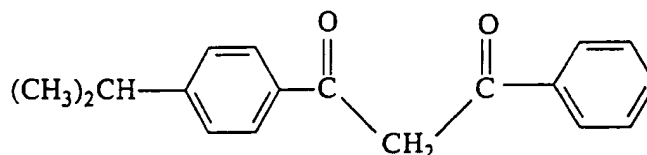
30



5

Un autre dérivé du dibenzoylméthane préféré selon la présente invention est le 4-isopropyldibenzoylméthane, vendu sous la dénomination de "EUSOLEX® 8020" par la société MERCK, et répondant à la formule développée suivante :

10



15

Les composés de structures (IV) ci-dessus sont respectivement décrits dans le brevet US 4 585 597 et les demandes de brevets FR 2 236 515, 2 282 426, 2 645 148, 2 430 938 et 2 592 380.

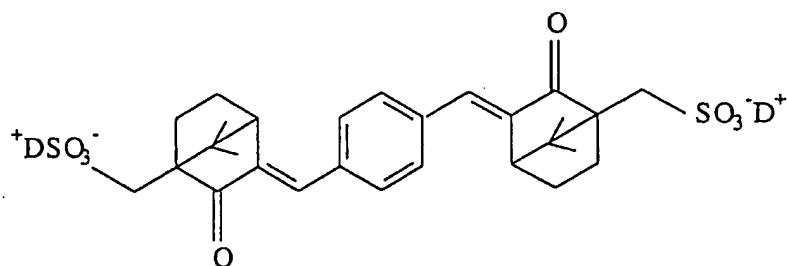
20

Un composé de formule (IV) particulièrement préféré est l'acide benzène-1,4-[di(3-méthylidèncampho-10-sulfonique)] tel que le produit vendu sous le nom MEXORYL® SX par la société CHIMEX.

25

L'acide benzène-1,4-[di(3-méthylidèncampho-10-sulfonique)] et ses différents sels (composé D), décrits notamment dans les demandes des brevets FR-A-2 528 420 et FR-A-2 639 347, sont des filtres déjà connus en soi (filtres dits à large bande) capables en effet d'absorber les rayons ultraviolets de longueur d'ondes allant de 280 nm à 400 nm, avec des maxima d'absorption compris entre 320 et 370 nm, en particulier aux alentours de 345 nm. Ces filtres répondent à la formule générale suivante :

30



35

dans laquelle D représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou en-

core un groupe  $\text{NH}(\text{R}_{25})_3^+$  dans lequel les groupes  $\text{R}_{25}$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou hydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou encore un groupe  $\text{M}^{n+}/n$ ,  $\text{M}^{n+}$  représentant un cation métallique polyvalent dans lequel  $n$  est égal à 2 ou 3 ou 4,  $\text{M}^{n+}$  représentant de préférence un cation métallique choisi parmi  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ . Il est bien entendu que les composés de formule (IV) ci-dessus peuvent donner lieu à l'isomère "cis-trans" autour d'une ou plusieurs double(s) liaison(s) et que tous les isomères rentrent dans le cadre de la présente invention.

On peut citer, comme exemples de composés benzimidazole ou benzoxazole particuliers, répondant à la formule (V) :

- l'acide benzène-1,4-di(benzimidazol-2-yl-5-sulfonique),
- l'acide benzène-1,4-di(benzoxazol-2-yl-5-sulfonique) ainsi que leurs formes partiellement ou totalement neutralisées.

Parmi les dérivés de benzophénone de formule (VI), on peut citer plus particulièrement ceux choisis dans l'ensemble constitué par :

- la 2,4-dihydroxybenzophénone (benzophénone-1), comme le produit vendu sous le nom UVINUL<sup>®</sup> 400 par BASF ;
- la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone (benzophénone-2), comme le produit vendu sous le nom UVINUL<sup>®</sup> D50 par BASF ;
- la 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone encore appelée oxybenzone (benzophénone-3), comme le produit vendu sous le nom UVINUL<sup>®</sup> M40 par BASF ;
- l'acide 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique, encore appelé sulisobenzone (benzophénone-4), comme le produit vendu sous le nom UVINUL<sup>®</sup> MS40 par BASF ; ainsi que sa forme sulfonate de sodium (benzophénone-5) ;
- la 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone (benzophénone-6), comme le produit vendu sous le nom HELISORB<sup>®</sup> 11 par NORQUAY ;
- la 5-chloro-2-hydroxybenzophénone (benzophénone-7) ;
- la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone, encore appelée dioxybenzone ou benzophénone-8, comme le produit vendu sous le nom SPECTRASORB<sup>®</sup> UV-24 par AMERICAN CYANAMID ;
- le sel disodique du diacide 2,2'-dihydroxy-4,4'-diméthoxybenzophénone-5,5'-disulfonique ou benzophénone-9, comme le produit vendu sous le

nom UVINUL<sup>®</sup> DS49 par BASF ;

- la 2-hydroxy-4-méthoxy-4'-méthylbenzophénone (benzophénone-10) ;

- la benzophénone-11 comme le produit vendu sous le nom UVINUL<sup>®</sup> M493 par BASF ;

5 - la 2-hydroxy-4-(octyloxy)benzophénone (benzophénone-12).

Parmi les anthranilates utilisables selon la présente invention, on peut citer tout particulièrement l'anthranilate de menthyle tel que le produit vendu sous le nom NEO HELIOPANMA<sup>®</sup> par la société Haarman & Reimer.

10 Le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé du matériau selon l'invention peut être un homopolymère ou copolymère statistique, séquencé et/ou greffé choisi parmi :

(a) les homopolymères et les copolymères d'alkyloxazoline tel que la poly(2-éthyl-2-oxazoline) ;

15 (b) les homopolymères et copolymères d'acide (méth)acrylique, d'acide crotonique, d'acide maléique, d'acide itaconique, d'acide styrène-sulfonique, d'acide acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, de méthacrylate de 2-sulfoéthyle, d'acide vinylsulfonique et/ou d'acide vinylphosphonique ;

20 (c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués tels que l'hydroxystyrène, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés tels que les éthers vinyliques fluorés, et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;

(d) les homopolymères et copolymères d'alcool vinylique ;

25 (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou allyliques et/ou méthallyliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués tels que l'hydroxystyrène, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés tels que les éthers vinyliques

35

- fluorés, et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- 5 (f) les polyéthers tels que les homopolymères et copolymères d'oxyde de méthylène, d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou d'oxyde de tétraméthylène ;
- (g) les polyesters aromatiques et/ou aliphatiques et les polyesters obtenus par ouverture de cycles, tels que les polycaprolactones, les polylactides, les polyglycolides et leurs copolymères ;
- 10 (h) les homopolymères et copolymères d'oléfines ou de cyclo-oléfines, tels que les polyéthylènes, les copolymères éthylène/acétate de vinyle, éthylène/ $\alpha$ -oléfine, éthylène/cyclo-oléfine, éthylène/(méth)acrylate et les homopolymères et copolymères de propylène, de butène, d'isobutène et de norbornène ;
- (i) les polyamides, les polyesteramides et les polyéther-amides ;
- 15 (j) les polyuréthannes et les polyurées pouvant comporter des séquences polyéther, polyester et/ou polyorganosiloxane, éventuellement fluorés ;
- (k) les polymères fluorés tels que les produits vendus par la société Ausimont sous la dénomination de "Fomblin<sup>®</sup>" (perfluoropolyéther) ;
- 20 (l) les polymères naturels et les polymères naturels modifiés tels que les dérivés éthers et/ou esters de cellulose ou d'amidon, les polysaccharides, les glycosaminoglucanes et les oligosaccharides, les gommes naturelles telles que les gommes de guar hydroxyalkylées telles que celles hydroxypropylées, les gommes de guar hydroxypropylées à fonctions carboxyliques ou quaternisées, la gomme de caroube, la gomme de xanthane, les carragénanes, les pectines, les alginates, les polypeptides ou les protéines telles que le collagène, l'élastine, la gélatine ou la kératine ;
- 25 (m) les polyorganosiloxanes tels que les polydiméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polyphénylsiloxanes, les polyorganosiloxanes substitués sur la chaîne ou en bout de chaîne par des groupes acides aminés, des chaînes polyoxyéthylène, des groupes amino ou polyamino, des groupes hydroxy, des groupes acides carboxyliques, des chaînes alkyle, des greffons ou des séquences vinyliques ou acryliques, des greffons ou séquences fluorés ou perfluorés ;
- 30
- 35

- (n) les polyorganophosphazènes ;
- (o) les polysilanes, les polycarbosilanes ou polysilazanes ; et
- (p) des mélanges de ces polymères.

5 Dans un mode de réalisation particulier, les homopolymères et copolymères hydrocarbonés tels que cités ci-dessus, peuvent être séquencés et/ou greffés par des chaînes polysiloxanes.

Les polymères organiques ou siliconés peuvent également comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif tel que ceux énumérés ci-dessus.

10 Dans le cas où des polymères organiques ou siliconés ne sont pas fonctionnalisés, ils peuvent l'être soit par réaction au sein même de la composition comme, par exemple, dans le cas des polyorganosiloxanes, soit par réaction préalable par les méthodes usuelles avant la formation de la composition.

15 Parmi les polymères organiques ou siliconés préférés selon l'invention, on peut notamment citer la poly(2-éthyl-2-oxazoline), un terpolymère d'acétate de vinyle, de 4-tertobutylbenzoate de vinyle et d'acide crotonique (65/25/10), les polydiméthylsiloxane-diols, les polyéthylène-glycols, le poly(alcool vinylique et la poly(pyrrolidone de vinyle). Les  
20 polydiméthylsiloxane-diols sont ceux que l'on préfère le plus.

Lorsque le matériau selon l'invention contient un précurseur du polymère organique ou siliconé, il s'agit essentiellement d'un ou de plusieurs monomères susceptibles de conduire à un polymère organique ou siliconé fonctionnalisé par polymérisation de doubles liaisons insaturées  
25 ou par polycondensation lors de l'application de la composition.

La polymérisation peut être amorcée de manière classique par voie thermique en présence d'amorceurs de radicaux libres classiques, par irradiation avec un rayonnement UV, par des faisceaux d'électrons par  
30 voie ionique (cationique ou anionique) ou par toute technique connue de polymérisation.

Bien que ce mode particulier de réalisation puisse être mis en oeuvre selon l'invention, on préfère néanmoins, pour des raisons pratiques, utiliser un polymère organique ou siliconé fonctionnalisé déjà formé.

35 Le solvant utilisé dans le matériau de la présente invention est de

préférence, un alcool inférieur, linéaire ou ramifié, mieux encore l'éthanol.

Les quantités généralement utilisées des différents composants du matériau sont les suivantes, exprimées par rapport au poids total du matériau :

- de 0,1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 0,5 % en poids à 80 % en poids, et mieux encore de 1 % en poids à 70 % en poids d'alcoxyde de métal,

- de 0,1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 0,5 % en poids à 80 % en poids, et mieux encore de 1 % en poids à 70 % en poids de polymère organique ou siliconé fonctionnalisé,

- de 0,1 % en poids à 60 % en poids, de préférence de 0,1 % en poids à 30 % en poids, et mieux encore de 0,1 % en poids à 20 % en poids de filtre solaire.

Un autre objet de la présente invention concerne un procédé pour déplacer dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) d'un filtre UV-A organique ayant une  $\lambda_{\max}$  inférieure à 370 nm, qui consiste à associer audit filtre un sol comprenant au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur de ce polymère, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou un précurseur de ce polymère, au moins un alcoxyde de métal choisi parmi les alcoxydes de zirconium, de titane et d'aluminium, au moins un solvant, et une quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse partielle et/ou totale de l'alcoxyde de métal et sa condensation. Tous les composants sont tels que définis ci-dessus.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé de l'invention, l'alcoxyde de métal est mélangé à une solution de polymère avant l'addition du filtre.

Un objet supplémentaire de la présente invention est une composition cosmétique et/ou dermatologique, comprenant dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, un matériau selon la présente invention, tel que défini ci-dessus.

Cette composition cosmétique et/ou dermatologique comprend le matériau selon l'invention, en une quantité efficace allant de 1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 60 % en poids, par



rapport au poids total de la composition. De préférence, le matériau selon l'invention est séché et broyé et ajouté sous forme de particules dans la composition. La taille moyenne des particules obtenues après séchage et broyage, se situe dans l'intervalle allant de 0,1  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ , de préférence de 0,1  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ , et mieux encore de 0,1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ .

Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques visées par la présente invention peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs filtres solaires complémentaires, hydrosolubles, liposolubles ou insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés, différents des filtres solaires UV-A organiques définis ci-dessus. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés de l'acide cinnamique, les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre différents de ceux répondant à la formule (IV), les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US-4 367 390, EP0863145, EP0517104, EP0570838, EP0796851, EP0775698, EP0878469, EP0933376 et EP0893119, les dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de bis-benzoazole tels que ceux décrits dans les brevets EP0669323 et US 2 463 264 ; les dérivés de méthylène-bis(hydroxyphénylbenzotriazole) tels que ceux décrits dans les demandes US-5 237 071, US-5 166 355, GB-2303549, DE-19 726 184 et EP0893119, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, les polymères hydrocarbonés filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93/04665,.

Comme exemples de filtres solaires complémentaires actifs, on peut citer :

- l'acide p-aminobenzoïque,
- le p-aminobenzoate éthoxylé (25 moles),
- le p-diméthylaminobenzoate de 2-éthylhexyle,
- le p-aminobenzoate d'éthyle N-propoxylé,
- le p-aminobenzoate de glycérol,
- le salicylate d'homomenthyle,
- le salicylate de 2-éthylhexyle,
- le salicylate de triéthanolamine,
- le salicylate de 4-isopropylbenzyle,
- le 4-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle,
- le diisopropylcinnamate de méthyle,

- le 4-méthoxycinnamate d'isoamyle,
- le 4-méthoxycinnamate de diéthanolamine,
- le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthylhexyle,
- le 2-cyano-3,3-diphénylacrylate d'éthyle,
- 5 - le 3-(4'-méthylbenzylidène)-d,l-camphre,
- le 3-benzylidène-d,l-camphre,
- la 2,4,6-tris-[p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazine,
- la 2-[(p-(tertobutylamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino)-1,3,5-triazine,
- 10 - la 2,4-bis {[4-(2-éthylhexyloxy)-2-hydroxy]phényl}-6-(4-méthoxy-phényl)-1,3,5-triazine (TINOSORB® S-CIBA GEIGY),
- le polymère de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ylidène)méthyl]benzyl]acrylamide,
- 15 - l'acide 1,4-bisbenzimidazolyl-phénylène-3,3',5,5'-tétrasulfonique et ses sels solubles,
- les polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate,
- les polyorganosiloxanes à fonction benzotriazole tel que le Drométrizole-Trisiloxane,
- 20 - le 2,2'-méthylène-bis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] sous forme solubilisée telle que le produit vendu sous le nom commercial MIXXIM® BB/100 par la société FAIRMOUNT CHEMICAL, ou bien sous forme insoluble micronisée telle que le produit vendu sous le nom commercial TINOSORB® M par la société CIBA GEIGY,
- 25 - le 2,2'-méthylène-bis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(méthyl)-phénol] sous forme solubilisée telle que le produit vendu sous le nom commercial MIXXIM® BB/200 par la société FAIRMOUNT CHEMICAL.
- 30

Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de bruissement artificiel de la peau (agents autobronzants) tels que, par exemple, de la dihydroxyacétone (DHA).

35 Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'in-

vention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non, comme par exemple, des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase) de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs bien connus en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayonnement UV. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0 518 772 et EP-A-0 518 773.

Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques, notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les  $\alpha$ -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour la fabrication de compositions antiso-laires sous forme d'émulsions.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35 °C.

Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (vaseline) ; végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> vendu sous la dénomination "Finsolv TN" par la société Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras éthoxylés ou propoxylés ; siliconées

(cyclométhicone, de préférence à 4 ou 5 atomes de silicium, polydiméthylsiloxane) ou fluorées, les polyalkylènes.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

5            Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

10           Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose et les gommes de silicone telles que, par exemple, un dérivé de polydiméthylsiloxane.

15           Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-l'eau ou eau-dans-l'huile.

20           Cette composition cosmétique et/ou dermatologique peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, ou sous la forme d'un gel ou d'un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

De préférence, les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-l'eau.

25           Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 e FR 2 416 008).

30           La composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'invention est utilisée comme composition protectrice de la peau ou des matières kératiniques, contre les rayons ultraviolets, comme composition antiso-  
laire ou comme produit de maquillage.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique, et peut constituer, par exemple, une composition à rincer, à appliquer

avant ou après shampoing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffant ou traitant, une lotion ou un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-l'eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95 % en poids, de préférence de 70 à 90 % en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles), de 5 à 50 % en poids, de préférence de 10 à 30 % en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 10 % en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

Les exemples sont donnés à titre illustratif de la présente invention et ne sont conçus en aucune manière pour être limitatifs.

### Exemple 1

On prépare un matériau selon l'invention à partir de :

Zirconate de tétra-n-propyle	9,36 g
Ethanol absolu	2,83 g
Polydiméthylsiloxane-diol (PDMS-diol)	6,24 g
Parsol® 1789	0,08 g
Eau	0,02 g

le zirconate de tétra-n-propyle provenant de la société Fluka, le Parsol® 1789 (4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane) étant commercialisé par la société HOFFMANN-LAROCHE, et le PDMS-diol présentant une masse molaire moyenne en poids de 550 (ABCR, référence DMS-S12).

On dilue le PDMS-diol dans l'éthanol. On ajoute ensuite le zirconate de tétra-n-propyle et on agite 5 minutes. On ajoute ensuite le Parsol® 1789 sous agitation. Le nouveau matériau est prêt à l'emploi.

### Application et évaluation

Le nouveau matériau est déposé sur une plaque de verre (lame de microscope). Il se forme un film sur la plaque après évaporation des composants volatiles du mélange. Le temps de séchage du film est rapide, c'est-à-dire entre 1 et 3 minutes.

On évalue la bande d'absorption du nouveau matériau par spectrométrie d'absorption UV-vis. La valeur de  $\lambda_{\max}$  s'est déplacée à 378 nm par rapport au  $\lambda_{\max}$  de 358 nm du PARSOL<sup>®</sup> 1789 avant la préparation du matériau. L'efficacité du nouveau matériau n'est pas diminuée de manière significative. Ce nouveau matériau est filmifiable, totalement rémanent à l'eau et à l'éthanol, et ne relargue pas dans ces conditions et dans les huiles cosmétiques polaires et apolaires.

### Exemple 2

On prépare un matériau selon l'invention à partir de :

Tétraisopropoxyde de titane	2,27 g
Ethanol absolu	0,50 g
Polydiméthylsiloxane-diol (PDMS-diol)	0,40 g
Parsol <sup>®</sup> 1789	1,10 g
Tétrahydrofurane (THF)	2,25 g

le tétraisopropoxyde de titane provenant de la société Fluka, le Parsol<sup>®</sup> 1789 (4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane) étant commercialisé par la société HOFFMANN-LAROCHE, le PDMS-diol présentant une masse molaire moyenne en poids de 550 (ABCR, référence DMS-S12), et le tétrahydrofurane provenant de la société Fluka.

On dilue le tétraisopropoxyde de titane dans l'éthanol. On ajoute ensuite le Parsol<sup>®</sup> 1789 dissous dans le THF à cette solution sous agitation pendant 20 minutes, puis on ajoute le PDMS-diol. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 60 minutes. Le nouveau matériau est alors prêt à l'emploi.

### Application et évaluation

On opère de la même manière que dans l'exemple 1. La valeur de  $\lambda_{\max}$  s'est déplacée à 385 nm par rapport au  $\lambda_{\max}$  de 358 nm du PARSOL® 1789 avant la préparation du matériau. L'efficacité du nouveau matériau n'est pas diminuée de manière significative. Ce nouveau matériau est fil-  
mifiable, totalement rémanent à l'eau et à l'éthanol, et ne relargue pas dans  
ces conditions et dans les huiles cosmétiques polaires et apolaires.

### Exemple 3

10

On prépare un matériau selon l'invention à partir de :

Tri-sec-butoxyde d'aluminium à 75 % dans le sec-butanol	0,36 g
Polydiméthylsiloxane-diol (PDMS-diol)	0,44 g
15 Parsol® 1789	0,23 g
Tétrahydrofurane (THF)	2,25 g

le tri-sec-butoxyde d'aluminium provenant de la société ABCR, le Parsol® 1789 (4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane) étant commercialisé  
par la société HOFFMANN-LAROCHE, le PDMS-diol présentant une  
masse molaire moyenne en poids de 550 (ABCR, référence DMS-S12), et  
le tétrahydrofurane provenant de la société Fluka.

A la solution de tri-sec-butoxyde d'aluminium dans le sec-butanol, on ajoute le Parsol® 1789 dissous dans le THF, sous agitation pendant  
20 minutes, puis on ajoute le PDMS-diol. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 60 minutes. Le nouveau matériau est alors prêt à l'emploi.

### Application et évaluation

On opère de la même manière que dans l'exemple 1. La valeur de  $\lambda_{\max}$  s'est déplacée à 370 nm par rapport au  $\lambda_{\max}$  de 358 nm du PARSOL® 1789 avant la préparation du matériau. L'efficacité du nouveau matériau n'est pas diminuée de manière significative. Ce nouveau matériau est fil-  
mifiable, totalement rémanent à l'eau et à l'éthanol, et ne relargue pas dans  
ces conditions et dans les huiles cosmétiques polaires et apolaires.

## REVENDEICATIONS

1. Matériau susceptible d'être obtenu par voie sol-gel comprenant :

(a) au moins un alcoxyde de métal choisi parmi les alcoxydes de zirconium, de titane et d'aluminium,

5 (b) au moins un filtre solaire UV-A organique ayant une longueur d'onde d'absorption maximale inférieure à 370 nm,

(c) au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère,

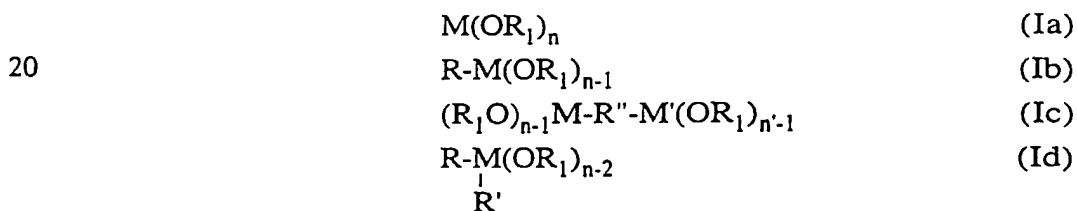
10 (d) au moins un solvant, et

(e) une quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse partielle et/ou totale de l'alcoxyde de métal et sa condensation,

ledit matériau ayant une longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) qui se situe dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm.

15 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcoxyde de métal est choisi dans l'ensemble constitué par :

(1) les composés métallo-organiques répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

25 M et M' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome de zirconium, de titane ou d'aluminium,

n et n' désignent les valences respectives des atomes de métal représentés par M et M',

30  $R_1$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_{1-30}$ , de préférence en  $C_{1-6}$ , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'azote, de soufre, d'oxygène ou de phosphore, et plus préférentiellement un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en  $C_{1-30}$ , de préférence en  $C_{1-6}$ .

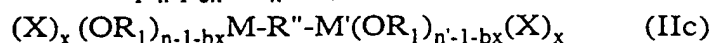
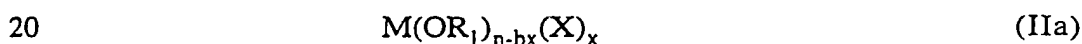


R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>1-30</sub>, de préférence en C<sub>2-20</sub>, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'azote, de phosphore, de soufre ou d'oxygène, comme par exemple, un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle,

lesdits groupes R et R' pouvant être substitués par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif,

R" représente un groupe hydrocarboné divalent en C<sub>1-30</sub>, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'azote, de phosphore, de soufre ou d'oxygène, comme par exemple, un groupe alkylène linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkylène ou un groupe arylène, ledit groupe R" pouvant être substitué par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif ;

(2) les composés métallo-organiques complexés ou chélatés répondant à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

M, M', n, n', R<sub>1</sub>, R, R' et R" ont les mêmes significations que celles données pour les formules (Ia) à (Id) ci-dessus,

X représente un ligand monodenté ou un groupe chélatant comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, pouvant être lié par covalence à un groupe capable de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (c), et pouvant comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif,

x représente le nombre de ligands X ; et

b représente le nombre d'atomes liants du ligand X.

3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit groupe capable de réagir avec le polymère organique fonctionnalisé ou le polymère siliconé fonctionnalisé (c), porté par le groupe R, R' ou R" et/ou par le ligand X, peut être choisi parmi des atomes d'halogène, les groupes hydroxyle, acyle, carboxyle, ester, thiol, alkylthioalkyle, époxy, isocyanate, thiocyanate, uréido, thio-uréido, uréthane, imidazolo, morpholino, pyrrolo, des groupes à insaturation éthylénique tels que les groupes (méth)acrylique et vinylique, des groupes halogénés tels que des groupes perfluorés, des groupes hydroxylés, carboxylés, des groupes phosphoniques, phosphonates, phosphates, pyrophosphates, phosphoniums, sulfonates, amines, ammoniums quaternaires, amides, acides aminés et polypeptides, le groupe acide acétique, acétoacétate (ACAC), éthylacétoacétate, ou un groupe dérivant de l'EDTA et ses dérivés.

4. Matériau selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le ligand monodenté ou polydenté X est choisi parmi les acides sulfuriques, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les acides phosphoriques, les acides carboxyliques, les cétones, les  $\beta$ -dicétones, les esters, les  $\beta$ -cétoesters, les amines, les  $\beta$ -cétoamines, les acides aminés de préférence  $\alpha$ - ou  $\beta$ -hydroxylés et leurs dérivés, les  $\alpha$ - ou  $\beta$ -hydroxyacides, les éthers et polyéthers, les imines, les amides éventuellement hydroxylés, les composés azoïques, les thiols, les urées, les sulfoxydes de thioéther, les sulfones de thioéther, les thioéthers éventuellement cycliques, les di(thioéthers), les mono-alcools ou les polyols, la dextrine et ses dérivés, les thiazolidines.

5. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que l'alcoxyde de métal est choisi parmi le zirconate de tétra-n-propyle, le zirconate de tétra-isopropyle, le tétraisopropoxyde de titane et le tri-sec-butoxyde d'aluminium.

6. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que l'alcoxyde de métal est présent en une quantité allant de 0,1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 0,5 % à 80 % en poids par rapport au poids total du matériau.

7. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi parmi :

- les dérivés du dibenzoylméthane,
- les dérivés du camphre,
- les dérivés de benzimidazole,
- les dérivés de benzoxazole,
- 5 - les dérivés de benzophénone,
- les dérivés silanes ou polyorganosiloxanes à groupe(s) benzo-  
phénone,
- les anthranilates, et
- leurs mélanges.

10 8. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi parmi :

- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- 15 - le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- 20 - le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- 25 - le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

9. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

30 10. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est présent en une quantité allant de 0,1 % en poids à 60 % en poids, de préférence de 0,1 % à 30 % en poids par rapport au poids total du matériau.

35 11. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est un homopolymère ou copolymère statistique, séquencé et/ou

greffé choisi parmi :

- (a) les homopolymères et copolymères d'alkyloxazoline ;
- (b) les homopolymères et copolymères d'acide (méth)acrylique, d'acide crotonique, d'acide maléique, d'acide itaconique, d'acide styrène-sulfonique, d'acide acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, de méthacrylate de 2-sulfoéthyle, d'acide vinylsulfonique et/ou d'acide vinylphosphonique ;
- (c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (d) les homopolymères et copolymères d'alcool vinylique ;
- (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou allyliques et/ou méthallyliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (f) les polyéthers ;
- (g) les polyesterers ;
- (h) les homopolymères et copolymères d'oléfines ou de cyclo-oléfines ;
- (i) les polyamides et polyesteramides ;
- (j) les polyuréthannes et les polyurées pouvant comporter des séquences polyéther, polyester et/ou polyorganosiloxane ;
- (k) les polymères fluorés ;
- (l) les polymères naturels et les polymères naturels modifiés ;
- (m) les polyorganosiloxanes ;
- (n) les polyorganophosphazènes ;
- (o) les polysilanes, les polycarbosilanes ou polysilazanes ; et

(p) des mélanges de ces polymères.

12. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est choisi parmi la poly(2-éthyl-2-oxazoline), un terpolymère d'acétate de vinyle, de 4-tert-butylbenzoate de vinyle et d'acide crotonique (65/25/10), les polydiméthylsiloxane-diols, les polyéthylèneglycols, le poly(alcool amylique) et la poly(pyrrolidone de vinyle).

13. Matériau selon la revendication 12, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est un polydiméthylsiloxane-diol.

14. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est présent en une quantité allant de 0,1 % en poids à 99 % en poids, de préférence de 0,5 % à 80 % en poids par rapport au poids total du matériau.

15. Matériau selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé en ce que le solvant est un alcool.

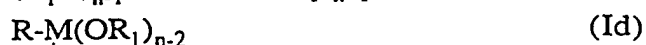
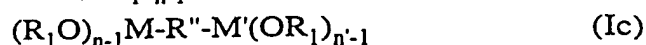
16. Matériau selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'alcool est un alcool inférieur, linéaire ou ramifié.

17. Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'alcool est l'éthanol.

18. Procédé pour déplacer la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) d'un filtre solaire UV-A organique ayant une  $\lambda_{\max}$  inférieure à 370 nm, dans l'intervalle allant de 370 à 400 nm, caractérisé en ce qu'il comprend l'association de ce filtre avec un sol comprenant au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou un précurseur d'un tel polymère, au moins un alcoxyde de métal choisi parmi les alcoxydes de zirconium, de titane et d'aluminium, au moins un solvant, et une quantité d'eau suffisante pour l'hydrolyse partielle et/ou totale de l'alcoxyde de métal et sa condensation.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'alcoxyde de métal est choisi dans l'ensemble constitué par :

(1) les composés métallo-organiques répondant à l'une des formules suivantes :



5

R'

dans lesquelles :

M et M' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome de zirconium, de titane ou d'aluminium,

10 n et n' désignent les valences respectives des atomes de métal représentés par M et M',

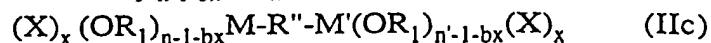
R<sub>1</sub> représente un groupe hydrocarboné en C<sub>1-30</sub>, de préférence en C<sub>1-6</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'azote, de soufre, d'oxygène ou de phosphore, et plus préférentiellement un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en C<sub>1-30</sub>, de préférence en C<sub>1-6</sub>,

15 R et R', indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>1-30</sub>, de préférence en C<sub>2-20</sub>, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'azote, de phosphore, de soufre ou d'oxygène, comme par exemple, un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle,

lesdits groupes R et R' pouvant être substitués par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif,

25 R'' représente un groupe hydrocarboné divalent en C<sub>1-30</sub>, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'azote, de phosphore, de soufre ou d'oxygène, comme par exemple, un groupe alkylène linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkylène ou un groupe arylène, ledit groupe R'' pouvant être substitué par des groupes susceptibles de réagir avec le polymère organique ou siliconé et pouvant comporter en plus un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif ;

30 (2) les composés métallo-organiques complexés ou chélatés répondant à l'une des formules suivantes :



5

dans lesquelles :

M, M', n, n', R<sub>1</sub>, R, R' et R'' ont les mêmes significations que celles données pour les formules (Ia) à (Id) ci-dessus,

10 X représente un ligand monodenté ou un groupe chélatant comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, pouvant être lié par covalence à un groupe capable de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (c), et pouvant comporter un groupe cosmétiquement ou dermatologiquement actif,

15 x représente le nombre de ligands X ; et

b représente le nombre d'atomes liants du ligand X.

20 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit groupe capable de réagir avec le polymère organique fonctionnalisé ou le polymère siliconé fonctionnalisé (c), porté par le groupe R, R' ou R'' et/ou par le ligand X, peut être choisi parmi des atomes d'halogène, les groupes hydroxyle, acyle, carboxyle, ester, thiol, alkylthioalkyle, époxy, isocyanate, thiocyanate, uréido, thio-uréido, uréthane, imidazole, morpholino, pyrrolo, des groupes à insaturation éthylénique tels que les groupes (méth)acrylique et vinylique, des groupes halogénés tels que des groupes 25 perfluorés, des groupes hydroxylés, carboxylés, des groupes phosphoniques, phosphonates, phosphates, pyrophosphates, phosphoniums, sulfonates, amines, ammoniums quaternaires, amides, acides aminés et polypeptides, le groupe acide acétique, acétoacétate (ACAC), éthylacétoacétate, ou un groupe dérivant de l'EDTA et ses dérivés.

30 21. Procédé selon la revendication 19 ou 20, caractérisé en ce que le ligand monodenté ou polydenté X est choisi parmi les acides sulfuriques, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les acides phosphoriques, les acides carboxyliques, les cétones, les β-dicétones, les esters, les β-cétoesters, les amines, les β-cétoamines, les acides aminés de 35 préférence α- ou β-hydroxylés et leurs dérivés, les α- ou β-hydroxyaci-

des, les éthers et polyéthers, les imines, les amides éventuellement hydroxylés, les composés azoïques, les thiols, les urées, les sulfoxydes de thioéther, les sulfones de thioéther, les thioéthers éventuellement cycliques, les di(thioéthers), les mono-alcools ou les polyols, la dextrine et ses dérivés, les thiazolidines.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisé en ce que l'alcoxyde de métal est choisi parmi le zirconate de tétra-n-propyle, le zirconate de tétra-isopropyle, le tétra-isopropoxyde de titane et le tri-sec-butoxyde d'aluminium.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi parmi :

- les dérivés du dibenzoylméthane,
- les dérivés du camphre,
- les dérivés de benzimidazole,
- les dérivés de benzoxazole,
- les dérivés de benzophénone,
- les dérivés silanes ou polyorganosiloxanes à groupe(s) benzophénone,
- les anthranilates, et
- leurs mélanges.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est choisi parmi :

- le 2-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-méthyldibenzoylméthane,
- le 4-isopropyldibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyldibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyldibenzoylméthane,
- le 2,5-diméthyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diisopropyldibenzoylméthane,
- le 4,4'-diméthoxydibenzoylméthane,
- le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-isopropyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2-méthyl-5-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,4-diméthyl-4'-méthoxydibenzoylméthane,
- le 2,6-diméthyl-4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.



25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 24, caractérisé en ce que le filtre solaire UV-A organique est le 4-tert-butyl-4'-méthoxydibenzoylméthane.

5 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 25, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est un homopolymère ou copolymère statistique, séquencé et/ou greffé choisi parmi :

- (a) les homopolymères et copolymères d'alkyloxazoline ;
- (b) les homopolymères et copolymères d'acide (méth)acrylique, d'acide  
10 crotonique, d'acide maléique, d'acide itaconique, d'acide styrène-sulfonique, d'acide acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, de méthacrylate de 2-sulfoéthyle, d'acide vinylsulfonique et/ou d'acide vinylphosphonique ;
- (c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques, et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les  
15 acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;  
20
- (d) les homopolymères et copolymères d'alcool vinylique ;
- (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou allyliques et/ou méthallyliques, et leurs copolymères avec des comonomères  
25 choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluoro-oléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;  
30
- (f) les polyéthers ;
- (g) les polyesterers ;
- (h) les homopolymères et copolymères d'oléfines ou de cyclo-oléfines ;
- (i) les polyamides et polyesteramides ;
- 35 (j) les polyuréthanes et les polyurées pouvant comporter des séquences

polyéther, polyester et/ou polyorganosiloxane ;

(k) les polymères fluorés ;

(l) les polymères naturels et les polymères naturels modifiés ;

(m) les polyorganosiloxanes ;

5 (n) les polyorganophosphazènes ;

(o) les polysilanes, les polycarbosilanes ou polysilazanes ; et

(p) des mélanges de ces polymères.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 26, caractérisé en ce que le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est  
10 choisi parmi la poly(2-éthyl-2-oxazoline), un terpolymère d'acétate de vinyle, de 4-tert-butylbenzoate de vinyle et d'acide crotonique (65/25/10), les polydiméthylsiloxane-diols, les polyéthylèneglycols, le poly(alcool amylique) et la poly(pyrrolidone de vinyle).

28. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que le  
15 polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est un polydiméthylsiloxane-diol.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 28, caractérisé en ce que le solvant est un alcool inférieur ramifié ou linéaire.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que l'al-  
20 cool est l'éthanol.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 30, caractérisé en ce que l'alcoxyde de métal est mélangé à une solution de polymère organique ou siliconé fonctionnalisé avant l'addition du filtre.

32. Composition cosmétique et/ou dermatologique, caractérisée  
25 en ce qu'elle comprend dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable, une quantité efficace du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

33. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon la revendication 32, caractérisée en ce que le matériau est sous forme de particules obtenues par séchage et broyage.  
30

34. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que la quantité efficace du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, se situe dans l'intervalle allant de 1 % en poids à 99 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique et/ou dermatologique.  
35

35. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications 32 à 34, caractérisée en ce que la quantité efficace du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, se situe dans l'intervalle allant de préférence de 5 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition cosmétique et/ou dermatologique.

36. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications 32 à 35, caractérisée en ce que la taille moyenne des particules obtenues par séchage et broyage du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, se situe dans l'intervalle allant de 0,1  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ .

37. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon la revendication 36, caractérisée en ce que la taille moyenne des particules obtenues par séchage et broyage du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, se situe dans l'intervalle allant de 0,1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ .

38. Composition cosmétique et/ou dermatologique selon l'une quelconque des revendications 32 à 37, caractérisée en ce que l'on peut ajouter en outre un additif choisi parmi les filtres solaires différents des filtres solaires UV-A organiques, les agents de bronzage et/ou de brunsage artificiel de la peau, des pigments, des corps gras, des solvants organiques, des épaississants, des adoucissants, des antioxydants.

# PCT

## REQUÊTE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)  
(12 caractères au maximum) B99/1785QT

### Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION

Matériau comprenant un filtre UV-A organique et procédé de déplacement de la longueur d'onde d'absorption maximale.

### Cadre n° II DÉPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

L'OREAL  
14, rue Royale  
F-75008 Paris, France

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone

n° de télécopieur

n° de téléimprimeur

Nationalité (nom de l'Etat) :

FR

Domicile (nom de l'Etat) :

FR

Cette personne est déposant pour :

☐

tous les États désignés

☒

tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique

☐

les États-Unis d'Amérique seulement

☐

les États indiqués dans le cadre supplémentaire

### Cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

CHODOROWSKI Sandrine  
2 avenue des Dix Cors  
F-60300 Senlis, France

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :

FR

Domicile (nom de l'Etat) :

FR

Cette personne est déposant pour :

☐

tous les États désignés

☐

tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique

☒

les États-Unis d'Amérique seulement

☐

les États indiqués dans le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

### Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme:

☒

mandataire

☐

représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

BUREAU D.A.CASALONGA JOSSE  
8, avenue Percier  
F-75008 Paris, France

n° de téléphone

01 45 61 94 64

n° de télécopieur

01 45 63 94 21

n° de téléimprimeur

☐ Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessous est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

## Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

*Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.*

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

QUINN Francis, Xavier  
25, rue Gay Lussac  
F-75005 Paris, France

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'État) :

FR

Domicile (nom de l'État) :

FR

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☒ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

SANCHEZ Clément  
9, résidence du Château de Courcelles  
F-91190 Gif-sur-Yvette, France

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'État) :

FR

Domicile (nom de l'État) :

FR

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☒ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☐ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☐ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☐ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

Cette personne est déposant pour :

- ☐ tous les États désignés ☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique ☐ les États-Unis d'Amérique seulement ☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.

**Cadre n° V DÉSIGNATION D'ÉTATS**

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être) :

**Brevet régional**

- ☒ **AP** Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, MZ Mozambique, SD Soudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ République-Unie de Tanzanie, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du Protocole de Harare et du PCT
- ☒ **EA** Brevet eurasién : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet eurasién et du PCT
- ☒ **EP** Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☒ **OA** Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) .....

**Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée) :**

- |  |   |
|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AE</b> Émirats arabes unis                              | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LC</b> Sainte-Lucie                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AG</b> Antigua-et-Barbuda                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LK</b> Sri Lanka                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AL</b> Albanie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LR</b> Liberia                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AM</b> Arménie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LS</b> Lesotho .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AT</b> Autriche .....                                   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LT</b> Lituanie                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AU</b> Australie .....                                  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LU</b> Luxembourg                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>AZ</b> Azerbaïdjan .....                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LV</b> Lettonie                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BA</b> Bosnie-Herzégovine .....                         | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MA</b> Maroc .....                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BB</b> Barbade  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MD</b> République de Moldova .....                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BG</b> Bulgarie .....                                   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MG</b> Madagascar .....                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BR</b> Brésil .....                                     | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MK</b> Ex-République yougoslave de Macédoine ..... |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BY</b> Bélarus .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MN</b> Mongolie                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>BZ</b> Belize   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MW</b> Malawi .....                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CA</b> Canada   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MX</b> Mexique .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CH et LI</b> Suisse et Liechtenstein                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MZ</b> Mozambique                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CN</b> Chine .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>NO</b> Norvège                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CR</b> Costa Rica .....                                 | <input checked="" type="checkbox"/> <b>NZ</b> Nouvelle-Zélande .....                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CU</b> Cuba .....                                       | <input checked="" type="checkbox"/> <b>PL</b> Pologne .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CZ</b> République tchèque .....                         | <input checked="" type="checkbox"/> <b>PT</b> Portugal .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DE</b> Allemagne .....                                  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>RO</b> Roumanie                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DK</b> Danemark .....                                   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>RU</b> Fédération de Russie .....                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DM</b> Dominique  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SD</b> Soudan                                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>DZ</b> Algérie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SE</b> Suède                                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>EE</b> Estonie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SG</b> Singapour                                   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>ES</b> Espagne .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SI</b> Slovénie .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>FI</b> Finlande .....                                   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SK</b> Slovaquie .....                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GB</b> Royaume-Uni                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SL</b> Sierra Leone .....                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GD</b> Grenade  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TJ</b> Tadjikistan                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GE</b> Géorgie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TM</b> Turkménistan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GH</b> Ghana .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TR</b> Turquie                                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>GM</b> Gambie   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TT</b> Trinité-et-Tobago .....                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>HR</b> Croatie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>TZ</b> République-Unie de Tanzanie                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>HU</b> Hongrie .....                                    | <input checked="" type="checkbox"/> <b>UA</b> Ukraine .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>ID</b> Indonésie  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>UG</b> Ouganda .....                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>IL</b> Israël .....                                     | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> États-Unis d'Amérique .....                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>IN</b> Inde .....                                       | <input checked="" type="checkbox"/> <b>UZ</b> Ouzbékistan .....                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>IS</b> Islande  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>VN</b> Viet Nam .....                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>JP</b> Japon .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>YU</b> Yougoslavie .....                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KE</b> Kenya .....                                      | <input checked="" type="checkbox"/> <b>ZA</b> Afrique du Sud                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KG</b> Kirghizistan .....                               | <input checked="" type="checkbox"/> <b>ZW</b> Zimbabwe                                    |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KP</b> République populaire démocratique de Corée ..... |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KR</b> République de Corée .....                        |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KZ</b> Kazakhstan .....                                 |   |

Case réservée pour la désignation d'États qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :

☐ .....

Déclaration concernant les désignations de précaution : outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (La confirmation (y compris les taxes) doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)

## Cadre n° VI REVENDICATION DE PRIORITÉ

☐ D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.

Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays	demande régionale : office régional *	demande internationale : office récepteur
(1) 01.10.99	99 12321	FR		
(2)				
(3)				

☒ L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus au(x) point(s) : (1)

\* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, il est obligatoire d'indiquer dans le cadre supplémentaire au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b)ii). Voir le cadre supplémentaire.

## Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE

Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) :

ISA /

Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) :

Date (jour/mois/année)

Numéro

Pays (ou office régional)

01.10.99

99 12321

FR

## Cadre n° VIII BORDEREAU; LANGUE DE DÉPÔT

La présente demande internationale contient le nombre de feuilles suivant :

requête : 4  
description (sauf partie réservée au listage des séquences) : 22  
revendications : 12  
abrégé : 1  
dessins :  
partie de la description réservée au listage des séquences :  
Nombre total de feuilles : 39

Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale :

- ☐ feuille de calcul des taxes
- ☐ pouvoir distinct signé
- ☐ copie du pouvoir général; numéro de référence, le cas échéant :
- ☐ explication de l'absence d'une signature
- ☐ document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) :
- ☐ traduction de la demande internationale en (langue) :
- ☐ indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés
- ☐ listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur
- ☒ autres éléments (préciser) : rapport de recherche

Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :

Langue de dépôt de la demande internationale : français

## Cadre n° IX SIGNATURE DU DÉPOSANT OU DU MANDATAIRE

À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.

Axel CASALONGA

Réservé à l'office récepteur

1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :

3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :

4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT :

5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /

6. ☐ Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche.

2. Dessins :

☐ reçus :

☐ non reçus :

Réservé au Bureau international.

Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :